

51

Int. Cl. 2:

C 08 L 69/00

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

RECEIVED

MAY 26 2005

IPO
GENERAL ELECTRIC CO.

DE 28 54 136 A 1

11

Offenlegungsschrift 28 54 136

21

Aktenzeichen:

P 28 54 136.8

22

Anmeldetag:

15. 12. 78

43

Offenlegungstag:

12. 7. 79

30

Unionspriorität:

32 33 31

28. 12. 77 V.St.v.Amerika 865293

54

Bezeichnung:

Zusammensetzung aus einem aromatischen Polycarbonat und einem Siloxy-Oxyalkylen-Blockcopolymeren

71

Anmelder:

General Electric Co., Schenectady, N.Y. (V.St.A.)

74

Vertreter:

Schüler, H., Dipl.-Chem. Dr. rer.nat., Pat.-Anw., 6000 Frankfurt

72

Erfinder:

Scott, Steven William, Evansville, Ind.;
Vaughn jun., Howard Alton, Schenectady, N.Y. (V.St.A.)

DE 28 54 136 A 1

2854136

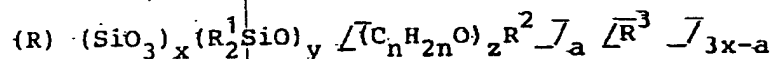
Dr. rer. nat. Horst Schüler
PATENTANWALT

6000 Frankfurt/Main 1, 14. Dez. 1978
Kaiserstrasse 41 Dr. Sch/Hk
Telefon (0611) 235555
Telex: 04-16 759 mapat d
Postscheck-Konto: 2824 20-602 Frankfurt/M.
Bankkonto: 225/0389
Deutsche Bank AG, Frankfurt/M.
4897-8CH-1933

GENERAL ELECTRIC COMPANY
1, River Road
Schenectady, N.Y., U.S.A.

Patentansprüche

- 1) Plastifizierte stabilisierte Polycarbonat-Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, daß sie in Mischung enthält:
 - (a) ein aromatisches Carbonatpolymer und
 - (b) 0,3 bis 5,0 Gew.-Teile eines Siloxy-Oxyalkylen-Blockcopolymeren pro 100 Teile des aromatischen Carbonatpolymeren.
- 2) Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (b) in einer Menge von 0,4 bis 1,0 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile des aromatischen Carbonatpolymeren vorliegt.
- 3) Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß der aromatische Carbonatpolymer-Bestandteil (a) von Bisphenol-A abgeleitet ist.
- 4) Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (b) die Formel



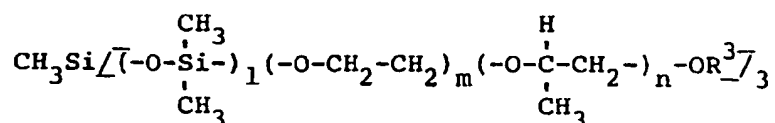
aufweist,

909829/0655

ORIGINAL INSPECTED

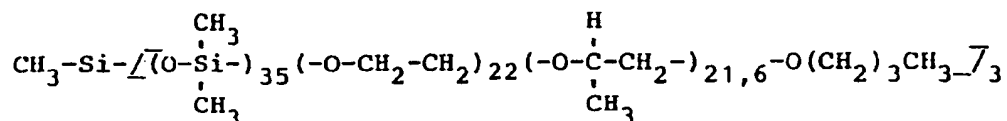
worin R ein Kohlenwasserstoffrest mit der Wertigkeit x ist, R^1 und R^2 einwertige Kohlenwasserstoffreste darstellen, R^3 ein Glied aus Gruppe bestehend aus Alkylresten und R_3Si -Resten ist, x eine ganze Zahl mit einem Wert von wenigstens 1 ist, y eine ganze Zahl mit einem Wert von wenigstens 3 ist, n eine ganze Zahl mit einem Wert von 2 bis 4 ist, a eine ganze Zahl mit einem Wert von wenigstens 1 und nicht größer als $3x$ ist und z eine ganze Zahl mit einem Wert von wenigstens 5 ist, sowie Mischungen derselben.

- 5) Zusammensetzung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (b) der Formel:



entspricht, worin R^3 ein C_1 bis C_6 -Alkyl ist, 1 5 bis 50 ist, m 10 bis 30 ist und n 0 bis 35 ist.

- 6) Zusammensetzung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß der Bestandteil (b) der Formel:



entspricht.

- 7) Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche , dadurch gekennzeichnet, daß sie weiterhin Diphenyloctylphosphit als Stabilisator enthält.
- 8) Zusammensetzung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß sie weiterhin 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat als Stabilisator enthält.

909828/0655

Dr. rer. nat. Horst Schüler
PATENTANWALT

3

2854136

6000 Frankfurt/Main 1, 14. Dez. 1978
Kaiserstrasse 41 Dr. Sch/Hk
Telefon. (0611) 235555
Telex: 04-16759 mapat d
Postscheck-Konto: 2824 20-602 Frankfurt/M.
Bankkonto: 225/0389
Deutsche Bank AG, Frankfurt/M.
4897-8CH-1933

GENERAL ELECTRIC COMPANY
1, River Road
Schenectady, N.Y., U.S.A.

Zusammensetzung aus einem aromatischen Polycarbonat und einem
Siloxy-Oxyalkylen-Blockcopolymeren

Die Erfindung betrifft eine plastifizierte stabilisierte Polycarbonat-Zusammensetzung, die in Mischung ein aromatisches Carbonatpolymer und eine geringe Menge eines Oxyalkylen-Siloxan-Blockcopolymeren enthält.

Polycarbonate sind sehr schwierig aus Schmelzen zu verarbeiten, weil die Schmelzen derselben außerordentlich hohe Viskositäten besitzen. Gewisse Verbindungen, die in herkömmlicher Weise verwendet werden, um die Verarbeitbarkeit der Polymeren zu verbessern, erzeugen bei Polycarbonaten eine Versprödung, wenn sie mit denselben vermischt werden und die Harze erhöhten Temperaturen, wie sie beim Ausformen auftreten, unterworfen werden.

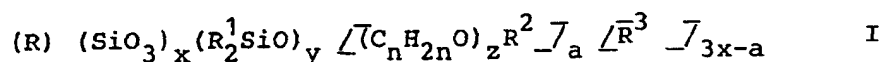
Es wurde nunmehr überraschenderweise gefunden, daß durch Zumischung einer geringen Menge eines Siloxan-Oxyalkylen-Blockcopolymeren zu einem aromatischen Carbonatpolymer die erhaltene Polycarbonat-Zusammensetzung eine verringerte Schmelzviskosität besitzt und nach dem Ausformen nicht spröde wird und so ihre charakteristische hohe Schlagfestigkeit beibehält.

909828/0655

Gemäß der vorliegenden Erfindung werden plastifizierte Polycarbonat-Zusammensetzungen geschaffen, die in Mischung enthalten:

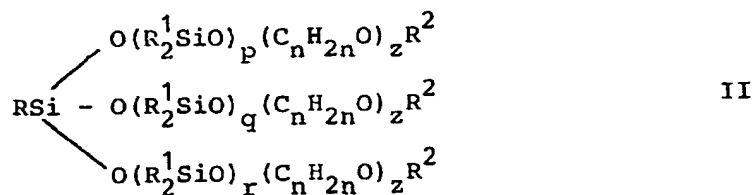
- (a) ein aromatisches Carbonatpolymer und
- (b) eine geringe Menge eines Siloxy-Oxyalkylen-Blockcopolymeren.

Ein bevorzugter Siloxy-Oxyalkylen-Blockcopolymerbestandteil (b) weist die folgende Formel I auf:



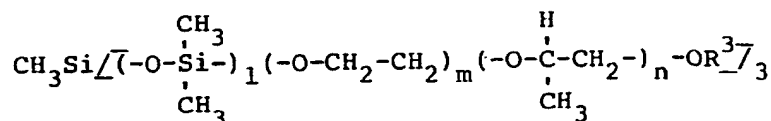
worin R ein Kohlenwasserstoffrest mit der Wertigkeit x ist, R^1 und R^2 einwertige Kohlenwasserstoffreste sind, R^3 ein Alkylrest oder R_3Si -Rest ist, x eine ganze Zahl mit einem Wert von wenigstens 1 ist, y eine ganze Zahl mit einem Wert von wenigstens 3 ist, n eine ganze Zahl mit einem Wert von 2 bis 4 ist, a eine ganze Zahl mit einem Wert von wenigstens 1 ist und nicht größer als $3x$ ist und z eine ganze Zahl mit einem Wert von wenigstens 5 ist, sowie Mischungen derselben.

Ein bevorzugter Bestandteil (b) weist die folgende Formel auf:



worin $p+q+r = y$ sind und die vorstehend gegebene Definition besitzen und y einen Mindestwert von 3 aufweist und R, R^1 , R^2 und z die gleiche Bedeutung wie in Formel I aufweisen.

Ein besonders bevorzugter Bestandteil (b) besitzt die Formel



worin R^3 ein C_1-C_6 -Alkyl ist, l 5 bis 50 ist, m 10 bis 30 ist und n 0 bis 35 ist.

Die bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung verwendete Menge des Bestandteils (b) kann von 0,3 bis 5,0 Teilen, vorzugsweise 0,4 bis etwa 1,0 Teilen pro 100 Teile des aromatischen Carbonatpolymeren (a) variieren.

Die Siloxan-Oxyalkylen-Blockcopolymerbestandteile (b) werden nach Verfahren hergestellt, die in dem US-Patent 2 834 748 beschrieben sind. Der Offenbarungsgehalt dieses US-Patentes wird durch diese Bezugnahme in vollem Umfange in die vorliegende Anmeldung aufgenommen.

Die aromatischen Polycarbonate (a), die bei der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind Homopolymere und Copolymere sowie Mischungen derselben, welche eine grundmolare Viskositätszahl (I.V.) von 0,40 bis 1,0 dl/g, gemessen in Methylenchlorid bei 25°C aufweisen und die durch Reaktion eines zweiwertigen Phenols mit einem Carbonatvorläufer hergestellt werden. Typische Beispiele für einige dieser zweiwertigen Phenole, die bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind: Bisphenol-A, (2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan), Bis-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,2-Bis-(4-hydroxy-3-methylphenyl)-propan, 4,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 2,2-(3,5,3',5'-Tetrachlor-4,4'-dihydroxydiphenyl)-propan, 2,2-(3,5,3',5'-Tetrabrom-4,4'-dihydroxydiphenyl)-propan (Tetrabrombisphenol-A), 3,3'-Dichlor-4,4'-dihydroxyphenyl)-methan. Andere zweiwertige Phenole vom Bisphenoltyp stehen ebenfalls zur Verfügung und sie sind in den US-Patent 2 999 835, 3 028 365 und 3 334 154 offenbart.

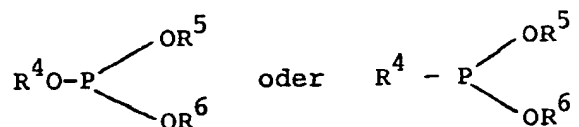
Es ist selbstverständlich auch möglich, zwei oder mehrere unterschiedliche zweiwertige Phenole oder ein Copolymer aus einem zweiwertigen Phenol mit einem Glykol oder mit einem mit einer Hydroxy- oder Säuregruppe endendem Polyester oder mit einer zwei-basischen Säure zu verwenden. Beispiele der Copolymeren mit zwei-basischen Säuren sind in dem US-Patent 3 169 121 offenbart. Eben-

909828/0655

so können bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung Mischungen aus beliebigen der obengenannten Materialien verwendet werden, um dem aromatische n Carbonatpolymerbestandteil zu liefern.

Bevorzugte aromatische Polycarbonatbestandteile (a) leiten sich vom Bisphenol-A ab sowie von einer Mischung aus Bisphenol-A und Tetrabrombisphenol-A.

Die vorliegenden Zusammensetzungen können weiterhin einen Organophosphit- oder Organophosphonit-Costabilisator der Formeln:



enthalten, worin R^4 , R^5 und R^6 unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Wasserstoff, C_{1-20} -Alkyl, C_{6-20} -Aryl, C_{4-20} -Cycloalkyl-, C_{1-20} -Aralkyl- und C_{1-20} -Alkylaryl-Resten, worin wenigstens 1 R-Rest von Wasserstoff verschieden ist.

Typische Beispiele für die Phosphite, die bei der praktischen Durchführung der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, sind:

Diphenyldodecylphosphit,
Diphenylpentaerythritolphosphit,
Triphenylphosphit,
Di-(t-butylphenyl)-octylphosphit,
Tris-(nonylphenyl)-phosphit und
Dipropylphenylphosphit.

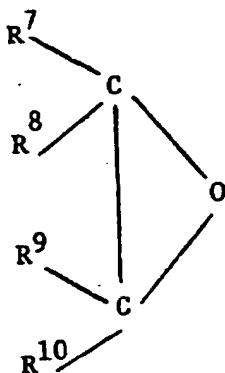
Die Phosphonite umfassen Phenyldiphenylphosphonite und Diphenylpentaerythritolphosphonit. Die bevorzugten Phosphite sind Triorganophosphite, z.B. Tris-(p-nonylphenyl)-phosphit, Tridecylphosphit und Diphenyldecylphosphit.

909828/0655

Die Menge der Phosphite oder Phosphonite kann innerhalb weiter Grenzen variieren. Vorzugsweise liegt die Menge im Bereich von 0,005 bis 1,0 Gew.-Teile, mehr bevorzugt im Bereich von 0,05 bis 0,25 Gew.-Teilen pro 100 Teile des Bestandteils (a).

Die vorliegenden Zusammensetzungen können weiter co-stabilisierende Epoxyverbindungen enthalten, die ausgewählt sind aus den folgenden:

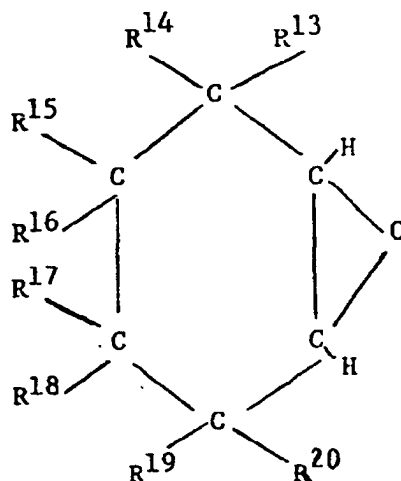
I. Derivate von Epoxyäthan, die durch die folgende Formel wiedergegeben werden:



worin R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} unabhängig voneinander ausgewählt sind aus Wasserstoff, Alkylresten mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, Arylresten mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen, $-\text{CH}_2\text{OR}^{11}$, $-\text{CH}_2\text{OCOR}^{11}$, $-\text{CH}_2\text{OCOR}^{11}\text{X}$, $-\text{COOCH}_2\text{X}$, $-\text{CH}_2\text{OR}^{12}\text{OCH}_2\text{X}$, worin R^{11} Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen oder Aryl mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen darstellt und worin R^{12} Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen und X ein Oxiranring ist.

II. Derivaten von Epoxycyclohexan, die durch die folgende Formel wiedergegeben werden:

909828/0655



worin R^{13} bis R^{20} jeweils unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe bestehend aus Wasserstoff, Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen, $-\text{COOR}^{21}$, $-\text{OCOR}^{21}$, $-\text{COOR}^{22}\text{X}$, $-\text{OCOR}^{22}-\text{COOX}$, worin R^{21} Alkyl mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen darstellt und R^{22} Alkylen mit 1 bis 24 Kohlenstoffatomen ist und X einen Oxiranring darstellt.

Die Menge der verwendeten Epoxyverbindung kann von 0,01 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,03 bis 0,3 Gew.-%, bezogen auf die Zusammensetzung, variieren.

Typische Epoxyverbindungen sind: 3,4-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, 2,3-Epoxycyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, 4-(3,4-Epoxy-4-methylcyclohexyl)-butyl-3,4-epoxycyclohexancarboxylat, 3,4-Epoxycyclohexyläthylenoxid, Tetrabrombisphenol-A-diglycidiläther, Diglycidilester der Phthalsäure, epoxidiertes Sojabohnenöl, epoxidiertes Leinsamenöl, Bisepoxycyclohexyladipat, Butadiendiepoxyd, Tetraphenyläthylenepoxyd, Octylepoxytallat und epoxidiertes Polybutadien, 3,4-Dimethyl-1,2-epoxycyclohexan, 3-Methyl-5-tert.-butyl-1,2-epoxycyclohexan und Octadecyl-2,2-dimethyl-3,4-epoxycyclo-

909828/0655

hexancarboxylat. Die bevorzugte Epoxyverbindung ist 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexan-carboxylat.

Es wurde bereits erwähnt, daß pigmentierte Polycarbonate besonders schwierig zu stabilisieren sind. Unter den für diesen Zweck verwendbaren Pigmenten sind Titandioxid, Zinksulfid, basisches Bleicarbonat, Kaliumtitanat und gefärbte Pigmente, beispielsweise Ultramarinblau und Chromoxid. Die Pigmente werden herkömmlicherweise in Mengen von etwa 0,001 bis 10 Gew.-% verwendet. Die vorliegende Erfindung ist besonders brauchbar, um pigmentierte Polycarbonat-Zusammensetzungen zu schützen, in denen das Pigment Titandioxid ist. Titandioxid wird allgemein in Mengen von etwa 1 bis 3 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile des aromatischen Carbonatharzes verwendet.

Die Zusammensetzungen der vorliegenden Erfindung können nach herkömmlichen Verfahren hergestellt werden.

Es ist offensichtlich, daß weitere Materialien zusammen mit den aromatischen Carbonatpolymeren der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, wobei solche Materialien, wie antistatische Mittel, Formentrennmittel, Pigmente, thermische Stabilisatoren, UV-Lichtstabilisatoren, verstärkende Füllstoffe, wie Glas und andere inerte Füllstoffe und Schäummittel umfaßt werden.

In den nach-folgenden Beispielen beziehen sich alle Teile und Prozentsätze auf das Gewicht, sofern nicht ausdrücklich etwas anderes angegeben ist. In jedem der Beispiele enthielten die Polycarbonat-Zusammensetzungen 0,1 Gew.-% einer Mischung aus einem Teil Diphenyloctylphosphit und 2 Teilen 3,4-Epoxy-cyclohexylmethyl-3,4-epoxycyclohexan-carboxylat zugemischt.

909328/0655

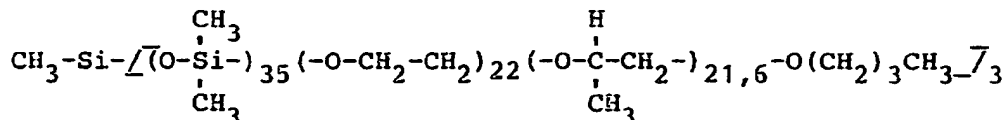
Beispiel 1

Ein Carbonathomopolymer des 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propans wurde durch Reaktion von im wesentlichen äquimolaren Mengen Bisphenol-A und Phosgen in einem organischen Medium mit Tri-äthylamin, Natriumhydroxid und Phenol unter Standardbedingungen hergestellt. Die Zusammensetzung wurde dann einem Extruder zugeführt, wobei der Extruder bei einer Temperatur von ^{etwa} 288°C betrieben wurde und die extrudierten Stränge zu Pellets zerkleinert wurden.

Die Pellets wurden dann in ein Plastometer gegeben und die Fließrate des Polymeren wurde gemäß ASTM D-1238-70, Bedingung 0, gemessen. Die Schmelzflußrate betrug 17,16g/10 Min.

Weiterhin wurden die Pellets im Spritzgußverfahren bei etwa 315°C zu Testprobestücken mit den Abmessungen 12,5 cm x 12,5 mm x 3,2mm (5" x 1/2" x 1/8") ausgeformt. Die ungekerbte Izod-Schlagfestigkeit dieser Probestücke wurde dann gemäß dem Izod-Test ASTM D-256 gemessen. Die Schlagfestigkeit betrug 13,6 ft.lbs./in.

Das Verfahren wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß 0,2 Gew.-% eines Alkoxy(polyalkylenoxid)-Siloxanzusatzstoffes mit der durchschnittlichen Formel



zugegeben wurden. Die Schmelzflußrate dieser Zusammensetzung betrug 16,98 g/10 Min., während die Schlagfestigkeit 11,8 ft.-lbs./in. betrug.

2854136/0055

Das Verfahren wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß 0,4 Gew.-% des Alkoxy-(polyalkylenoxid)-Siloxanzusatzstoffes zugegeben wurden. Die Schmelzflußrate dieser erfindungsgemäßen Zusammensetzung betrug 21,67 g/10 Min., während die Schlagfestigkeit 13,6 ft.lbs./in. betrug.

Beispiel 2

Nach dem in Beispiel 1 beschriebenen Verfahren wurde eine zweite Polycarbonat -Zusammensetzung hergestellt. Die Schmelzflußrate betrug 5,08 g/10 Min., die Schlagfestigkeit 17, 86 ft.lbs./in. und die Schmelzviskosität 6390 Poises.

Das Verfahren wurde wiederholt mit der Ausnahme, daß 0,4 Gew.-% des Alkoxy-(polyalkylenoxid)-Siloxans nach Beispiel 1 zugegeben wurden. Die erhaltene Schmelzflußrate der erfindungsgemäßen Zusammensetzung betrug 9,98 g/10 Min., die Schlagfestigkeit 16,3 ft.lbs./in. und die Schmelzviskosität 3290 Poises.

Aus den vorstehenden Daten ist ersichtlich, daß dann, wenn das Alkoxy-(polyalkylenoxid)-Siloxan zu dem aromatischen Polycarbonat zugegeben worden ist, die erhaltene Polycarbonat-Zusammensetzung eine verringerte Schmelzviskosität besitzt, was aus der höheren Schmelzflußrate resultiert, während die Schlagfestigkeit beibehalten wird, was auf keine Versprödung hindeutet.

Diese Eigenschaften wurden bei höheren Temperaturen erhalten, wo der thermische Abbau einen wesentlichen Faktor darstellt.

1-
909828/0655

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.